

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 21918

(54) Dérivés de cyclohexénone, compositions herbicides les contenant et procédé pour leur préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 153/067; A 01 N 41/02, 47/42;
C 07 C 131/00, 147/14, 149/36, 153/023, 153/11.

(22) Date de dépôt..... 28 décembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 29 décembre 1981, n° 210452/1981; 24 février 1982,
n° 28443/1982; 26 mai 1982, n° 88044/1982 et 88045/1982; 7 octobre 1982,
n° 176802/1982.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 1-7-1983.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON SODA COMPANY, LIMITED. — JP.

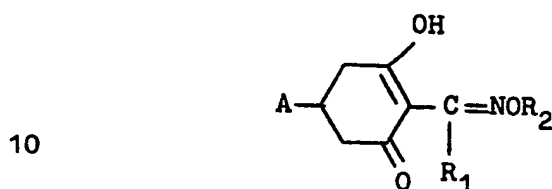
(72) Invention de : Isao Iwataki, Akira Nakayama, Minoru Kaeriyama, Hisao Ishikawa, Hideo Hosaka
et Kenichi Kohara.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

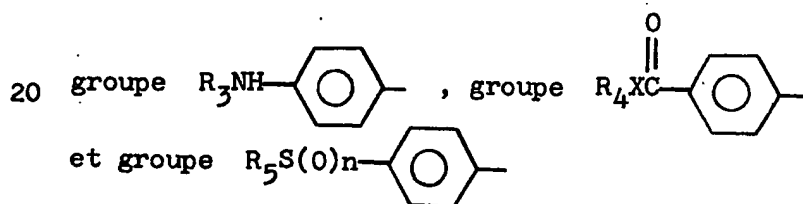
(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à des dérivés de cyclohexénone, à un procédé pour leur préparation et à leur usage comme herbicides sélectifs.

Selon l'invention, on prévoit un composé de
5 formule



où R_1 est un alcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone;
 R_2 est un alcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,
 15 allyle, propargyle ou haloalkényle; et
 A est choisi dans le groupe consistant en



où R_3 est un groupe $-\text{SO}_2\text{R}_6$, un groupe
 25 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ | \\ -\text{CN} \end{array} \begin{array}{l} \text{R}_7 \\ \text{R}_8 \end{array}$ ou un groupe $\begin{array}{c} \text{Z} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}_9 \end{array}$; R_4 est de

l'hydrogène, un alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone,
 phényle ou halophényle; R_5 est un alcoyle de 1 à 3 atomes
 30 de carbone; X est de l'oxygène ou du soufre; et n est 0
 ou 1;

où R_6 est un alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 un haloalcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou
 propényle;

35 R_7 est de l'hydrogène ou un alcoyle ayant de 1 à
 4 atomes de carbone;

R_8 est de l'hydrogène, un alcoyle ayant de 1 à

6 atomes de carbone, du propényle ou métoxy;

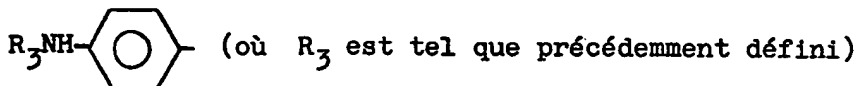
- R_9 est de l'hydrogène, un alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un haloalcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, un alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, du propényle ou du phényle substitué avec du méthyle; et Y et Z sont de l'oxygène ou du soufre; et un sel d'un métal ou un sel d'ammonium quaternaire d'un composé défini ci-dessus.

- Dans les brevets U.S. N°s 3 950 420 et 4 011 256, il est révélé que certains dérivés de cyclohexénone donnent un excellent contrôle des mauvaises herbes. Les composés ci-dessus provoquent également des dégâts importants sur les récoltes graminées. Ainsi, d'autres recherches ont été entreprises pour trouver de nouveaux composés ne présentant aucune phytotoxicité vis-à-vis des récoltes graminées. Par suite, on a trouvé que la 2- [(1-éthoxyimino)-propyl] - 5-(phényl substitué)-3-hydroxy-2-cyclohexèn-1-one montrait une action légèrement faible sur le blé. [Advances in Pesticide Science Part 2 235 (1979)]. Il y a une sélectivité relative au stade inférieur des mauvaises herbes et du blé en traitement de post-émergence. Cependant, d'autant plus importante est la croissance, d'autant plus importante est la dose nécessaire. Ainsi, en utilisant des taux plus élevés de l'ingrédient actif, on obtient une activité herbicide plus importante contre les mauvaises herbes, et en même temps des dégâts plus importants sur le blé. Par ailleurs, la diminution de la dose au taux ne donnant aucune phytotoxicité vis-à-vis du blé, donne une activité herbicide moins efficace. Ainsi, la dose optimale pour une bonne sélectivité est limitée. Pour améliorer ces propriétés néfastes et pour obtenir des composés plus actifs et plus sélectifs, d'autres études ont été entreprises.

- On a trouvé que les composés ayant la formule [I] montraient une activité supérieure et/ou une sélectivité considérablement supérieure vis-à-vis des récoltes graminées comme le maïs, le blé, l'orge et le riz en

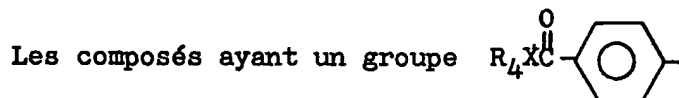
comparaison aux composés connus.

En effet, les composés ayant un groupe



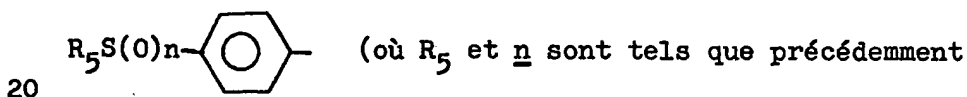
ne montrent qu'une action légèrement faible vis-à-vis des récoltes graminées comme le maïs, le blé et l'orge, en particulier le maïs, et une forte activité herbicide sur les mauvaises herbes, en particulier, la folle avoine.

10



(où R_4 et X sont tels que précédemment définis) montrent non seulement une activité supérieure sur les mauvaises
15 herbes, mais également une plus forte sélectivité entre le blé et la folle avoine.

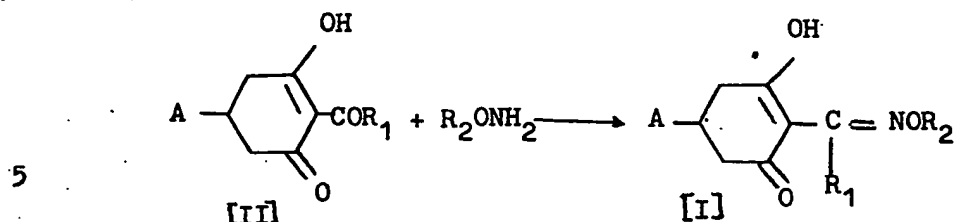
Par ailleurs, les composés ayant un groupe



définis) augmentent de façon importante en activité contre les mauvaises herbes en comparaison aux composés connus contenant du phényle substitué avec du méthoxy ou du méthylsulfonyle, bien que les deux composés aient des
25 sélectivités presque égales.

Tous les composés selon l'invention sont actifs contre les mauvaises herbes graminées à la fois en traitement de pré- et post-émergence. On peut s'attendre à des activités supérieures dans un traitement de post-
30 émergence par rapport à un traitement de pré-émergence.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés selon l'équation qui suit :



où R_1 , R_2 et A sont tels que précédemment définis.

La réaction ci-dessus peut être entreprise dans un solvant inerte. Comme solvant inerte, on peut utiliser
 10 du méthanol, de l'éthanol, du diéthyl éther, du benzène, du toluène et du chloroforme.

La température de la réaction peut être comprise entre -10°C et le point d'ébullition de la solution de la réaction, de préférence entre 10 et 60°C et la réaction
 15 peut être mise en oeuvre pendant un temps compris entre une demi-heure et plusieurs heures ou plus.

Quand la réaction est terminée, le solvant est, si nécessaire, retiré et le mélange réactionnel est alors extrait avec une solution alcaline. La solution est
 20 acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et le produit brut est isolé du mélange acide par extraction ou par filtration.

Si le produit est cristallin, le produit brut peut être purifié par recristallisation et si le produit n'est qu'une substance, le produit brut peut être purifié
 25 par distillation ou chromatographie en colonne.

La formule chimique pour le composé purifié résultant peut être assignée au moyen d'une analyse élémentaire, d'un spectre de résonance magnétique nucléaire, d'un spectre de masse et d'un spectre infrarouge.

30 Les sels de sodium et de potassium peuvent être préparés en traitant un composé de formule [I] avec de la soude ou de la potasse en solution aqueuse ou dans un solvant organique comme de l'acétone, du méthanol, de l'éthanol ou du diméthylformamide. Les sels peuvent être
 35 isolés par filtration ou par évaporation de la solution résultante.

Lessels de calcium, baryum, manganèse, cuivre, zinc, nickel, cobalt, fer et argent peuvent être préparés à partir du sel de sodium ou de potassium par traitement avec le sel d'un métal inorganique approprié comme le chlorure de calcium, le chlorure de baryum, le sulfate de cuivre, le chlorure de zinc, le chlorure de nickel et le nitrate de cobalt.

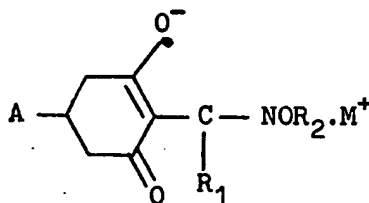
Le sel de calcium peut également être préparé en traitant un composé de formule [I] avec de l'hydroxyde de calcium.

Certains sels de métaux produits par le procédé ci-dessus peuvent subir un changement chimique ou une décomposition à une haute température, et par conséquent il ne montrent pas un point net de fusion. En appliquant une spectroscopie d'absorption infrarouge à la matière première et au produit réactionnel, la formation du sel de métal peut être mise en évidence par transfert des bandes d'absorption et un changement de l'intensité d'absorption. Ainsi, la matière première ayant la formule [I] a l'absorption due au groupe carbonyle à des longueurs d'onde de 1605 cm^{-1} et 1655 cm^{-1} , tandis que le sel de métal correspondant montre son absorption à de plus grandes longueurs d'onde.

Par ailleurs, un anion tel que OH peut être simultanément coordonné avec un atome de métal ou certains sels de métaux ci-dessus mentionnés.

La structure du sel de métal peut être indiquée comme suit :

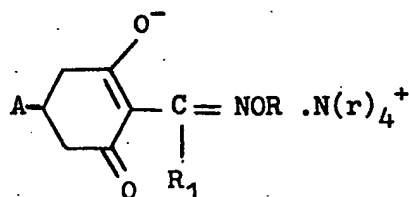
30



où M^+ est un ion d'un métal comme Na^+ , $1/2 Ca^{2+}$ ou $1/2 Cu^{2+}$.

Les sels d'ammonium selon l'invention peuvent être montrés comme les sels de métaux, c'est-à-dire

5



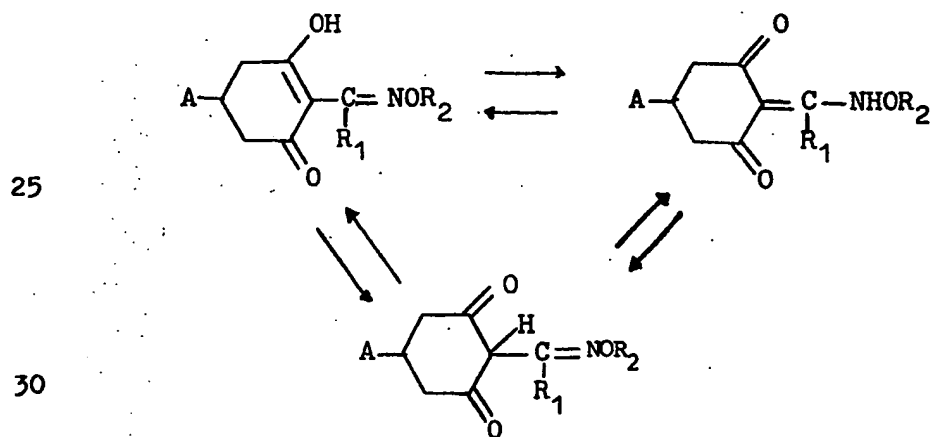
10

où $N^+(r)_4$ est un ion d'ammonium quaternaire et r est un substituant identique ou différent choisi parmi alcoyle et benzyle. Le sel d'ammonium peut être préparé par la réaction du composé de formule [I] avec de l'ammoniaque

15 $[N(r)_4OH]$ de la même façon que la préparation du sel de sodium.

On peut s'attendre à ce que les composés représentés par la formule [I] existent sous les formes tautomères qui suivent :

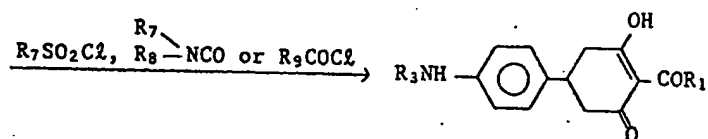
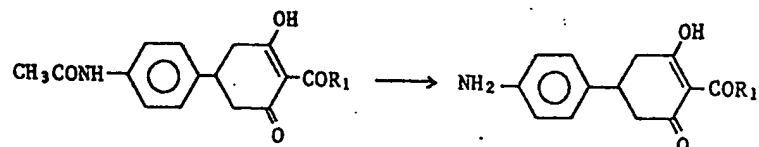
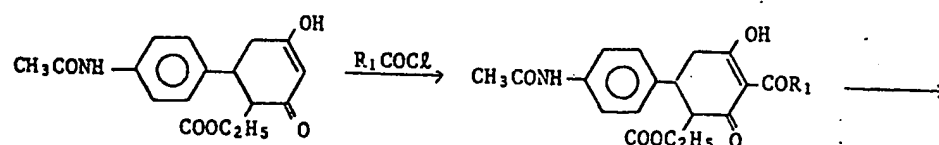
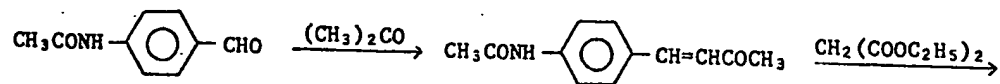
20



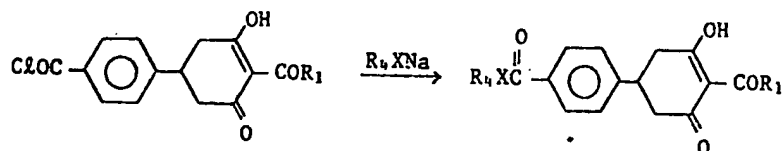
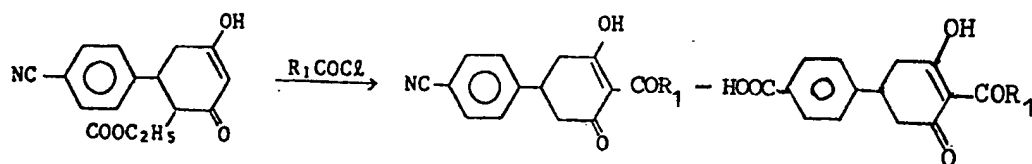
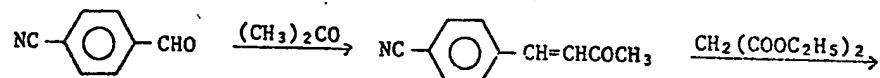
30

La matière première de formule [II] peut être
35 préparée selon l'équation qui suit:

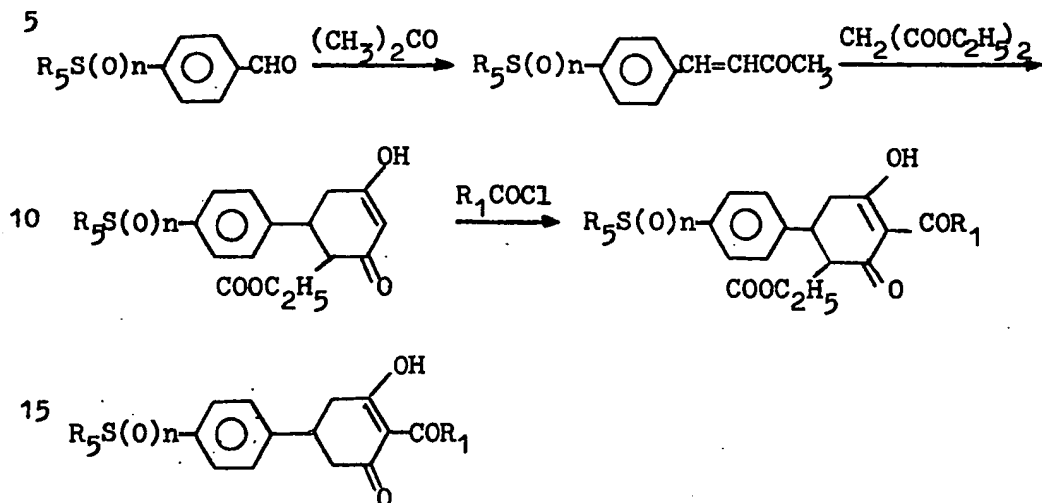
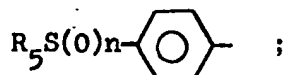
(1) Dans le cas de composés ayant un groupe $R_3NH-\text{C}_6\text{H}_4-$;



(2) Dans le cas des composés ayant le groupe $\text{R}_4\text{XC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-$;



(3) Dans le cas des composés ayant le groupe



Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-hydroxy-5-(4-méthanesulfonamidophényl)-2-cyclohexène-1-one :

Dans 10 ml de tétrahydrofurane, on a dissous

1,5 g de 3-hydroxy-5-(4-méthanesulfonamidophényl)-2-propionyl-

2-cyclohexène-1-one et à la solution, on a ajouté 0,5 g d'éthoxyamine. On a maintenu le mélange à la température ambiante pendant 15 heures et on l'a versé dans de l'eau glacée. Alors, le mélange a été acidifié avec de l'acide chlorhydrique et extrait avec du chloroforme.

La solution dans le chloroforme a été lavée avec de l'eau et extraite avec 15 ml d'une solution aqueuse contenant 5% de soude. La solution a été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et le cristal sédimenté a été extrait avec du chloroforme et la solution lavée avec de l'eau puis séchée avec du sulfate de magnésium. Alors, on a distillé à pression réduite et ainsi on a obtenu 1,4 g du composé faisant l'objet de l'invention. C'étaient des

cristaux incolores ayant un point de fusion de 115-116°C.

EXEMPLE 2

2- [1-(allyloxyimino)propyl] -5-(4-méthane-sulfonamidophényl)-3-hydroxy-cyclohexèn -1-one :

5 Dans 10 ml de tétrahydrofurane, on a dissous 1,0 g de 5-(4-méthanesulfonamidophényl)-3-hydroxy-2-propionyl-2-cyclohexèn -1-one, et dans la solution on a ajouté 0,5 g d'allyloxyamine. On a maintenu le mélange à la température ambiante pendant 15 heures puis on l'a
10 traité comme à l'exemple 1. Ainsi, on a obtenu 0,8 g du composé selon l'invention. C'étaient des cristaux incolores ayant un point de fusion de 134-135°C.

EXEMPLE 3

2- [1-(méthoxyimino)propyl] -5-(4-méthane-sulfonamidophényl)-3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one:

15 Dans 10 ml de tétrahydrofurane, on a dissous 1,2 g de 3-hydroxy-5-(4-méthanesulfonamidophényl)-2-propionyl-2-cyclohexèn -1-one, et dans la solution, on a ajouté 0,6 g de sel de chlorhydrate de méthoxyamine, et
20 1,4 g de méthanol contenant 28% de méthylate de sodium. Alors, le mélange a été maintenu pendant 15 heures à la température ambiante et une matière insoluble en a été retirée par filtration, et la solution résultante du filtrat a été concentrée sous pression réduite. Son résidu
25 a été dissous dans le chloroforme et la solution a été lavée avec une solution diluée d'acide chlorhydrique et de l'eau, et on l'a séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le chloroforme a été retiré par distillation sous pression réduite et on y a ajouté de l'éthyl éther.
30 Ainsi, le cristal sédimenté est recueilli avec une étape de filtration et on a obtenu 1,2 g du composé formé de cristaux incolores ayant un point de fusion de 150-151°C.

EXEMPLE 4

2- [1-(3-chloroallyloxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-méthanesulfonamidophényl)-2-cyclohexèn -1-one :

35

Dans 40 ml d'un mélange solvant d'éthanol-

- chloroforme (1:1), on a dissous 2 g de 3-hydroxy-5-(4-méthanesulfonamidophényl)-2-propionyl-2-cyclohexène -1-one et dans la solution, on a ajouté 10 ml d'éthanol contenant 10% de 3-chloroallyloxyamine à la température ambiante.
- 5 Le mélange a été maintenu pendant 3 heures et il a été versé dans de l'eau glacée. Le mélange a été acidifié avec de l'acide chlorhydrique et l'huile séparée a été extraite avec du chloroforme. La solution dans le chloroforme a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre
- 10 et le chloroforme a été retiré sous pression réduite et on a obtenu 1,5 g du composé brut voulu. On l'a purifié par chromatographie en colonne et on a obtenu un mélange trans-cis, qui était formé de cristaux rose-pâle ayant un point de fusion de 125-127°C.
- 15 EXEMPLE 5
2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-hydroxy-5- [4-(3,3-diméthylurad)phényl] -2-cyclohexène -1-one:
Dans 6 ml d'éthanol, on a dissous 1,0 g de 3-hydroxy-5- [4-(3,3-diméthylurad)phényl] -2-propionyl-
- 20 2-cyclohexène -1-one et dans la solution, on a ajouté 0,5 g d'éthoxyamine. Le mélange a été maintenu pendant 3 heures à température ambiante et on l'a versé dans de l'eau glacée. Alors le mélange a été acidifié avec une solution diluée d'acide chlorhydrique et on l'a extrait
- 25 avec du chloroforme. La solution dans le chloroforme a été lavée avec de l'eau et extraite avec 10 ml d'une solution aqueuse contenant 5% de soude. Dans la solution alcaline, on a ajouté une solution diluée d'acide chlorhydrique et le cristal sédimenté a été extrait avec du chloroforme.
- 30 La solution dans le chloroforme a été lavée avec de l'eau et séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le chloroforme a été enlevé par distillation sous une pression réduite, et de l'éthyl éther a été ajouté au résidu. Ainsi, le cristal sédimenté a été recueilli avec une étape de
- 35 filtration et on a obtenu 0,9 g du composé selon l'invention, qui était formé de cristaux incolores ayant un point de fusion de 77-79°C.

EXEMPLE 6

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5- {4- [3-(éthyl)-thioureido] phényl} -3- hydroxy-2-cyclohexèn -1-one:

- 5 Dans 10 ml de chloroforme , on a dissous 1,4 g de
5- {4- [3-(éthyl)thiouréido] phényl} -3-hydroxy-2-propionyl-
2-cyclohexèn -1-one et dans la solution, on a ajouté
1,0 g d'éthoxyamine. Le mélange a été maintenu pendant
15 heures à la température ambiante et le mélange réac-
10 tionnel a été lavé avec une solution diluée d'acide
chlorhydrique et de l'eau. On a séché la solution avec du
sulfate de magnésium anhydre et le chloroforme a été retiré
par distillation sous pression réduite et on a obtenu 1,4 g
du composé voulu. Il était formé de cristaux incolores
15 ayant un point de décomposition de 116-118°C.

EXEMPLE 7

5-(4-acétamidophényl)-2- [1-(éthoxyimino)propyl]-
3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one:

- Dans 10 ml de tétrahydrofurane, on a dissous 2,0 g
20 de 5-(4-acétamidophényl)-2-propionyl-3-hydroxy-2-cyclohexèn
-1-one et dans la solution, on a ajouté 1,0 g d'une solution
aqueuse contenant 50% d'éthoxyamine. Le mélange a été
maintenu pendant 15 heures à la température ambiante et on
l'a versé dans de l'eau glacée et le cristal sédimenté a
25 été recueilli avec une étape de filtration. On a dissous
le cristal dans 20 ml de chloroforme et la solution a été
lavée avec de l'eau et extraite avec 15 ml d'une solution
aqueuse contenant 5% de soude. Dans la solution alcaline,
on a ajouté une solution diluée d'acide chlorhydrique, et
30 le cristal sédimenté a été extrait avec du chloroforme.
On a lavé la solution avec de l'eau et on l'a séchée avec
du sulfate de magnésium anhydre, et le chloroforme a été
retiré par distillation sous pression réduite. Ainsi, on
a obtenu 1,4 g du composé voulu. C'étaient des cristaux
35 jaune-pâle ayant un point de fusion de 135-136°C.

EXEMPLE 8

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-formamidophényl)-
3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one :

Dans 25 ml de chloroforme, on a dissous 1,3 g de
5 5-(4-formamidophényl)-3-hydroxy-2-propionyl-2-cyclohexèn -
1-one, et dans la solution on a ajouté 1,0 g d'éthoxyamine
et 5 ml d'éthanol. Le mélange a été maintenu pendant
3 heures dans un bain d'eau à 40°C et la solution de la
réaction a été lavée avec une solution diluée d'acide
10 chlorhydrique et de l'eau. La solution a été extraite avec
15 ml d'une solution aqueuse contenant 5% de soude et dans
la solution alcaline, on a ajouté une solution diluée
d'acide chlorhydrique et le cristal sédimenté a été extrait
avec du chloroforme. On a lavé la solution avec de l'eau
15 et dans la solution, on a ajouté du sulfate de magnésium
anhydre et une faible quantité de charbon activé. Alors,
on a agité et filtré le mélange et la solution du filtrat
a été concentrée. De l'éthyl éther a été ajouté dans le
résidu et le cristal sédimenté a été recueilli avec une
20 étape de filtration et on a obtenu 1,0 g du composé voulu.
Il était formé de cristaux incolores ayant un point de
fusion de 111-113,5°C.

EXEMPLE 9

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5- [4-(2-méthylbenz-
25 amido)phényl] -3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one :

Dans 30 ml de chloroforme, on a dissous 1,6 g de
5- [4-(2-méthylbenzamido)phényl] -2-propionyl-3-hydroxy-
2-cyclohexèn -1-one et dans la solution, on a ajouté 0,4 g
d'éthoxyamine. Le mélange a été maintenu pendant 15 heures
30 à 40°C et la solution de la réaction a été lavée avec de
l'eau et une quantité en surplus d'éthoxyamine en a été
retirée. Après séchage, le chloroforme a été retiré par
distillation et de l'éthyl éther a été ajouté dans le
résidu. Le cristal sédimenté a été recueilli avec une étape
35 de filtration et on a obtenu 1,0 g du composé selon
l'invention. Il était formé de cristaux incolores ayant
un point de fusion de 139-140°C.

EXEMPLE 10

2- [1-(éthoxyimino)propyl] 5- [4-méthoxycarbonyl-amino)phényl] -3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one :

Dans 30 ml de chloroforme, on a dissous 1,8 g de
5 5-[4-(méthoxycarbonylamino)phényl]-2-propionyl-3-hydroxy-2-cyclohexène-1-one, et dans la solution, on a ajouté 0,5 g d'éthoxyamine. On a agité le mélange pendant 15 heures à 40°C et le chloroforme contenant de l'eau produite et un surplus d'éthoxyamine a été retiré par distillation sous
10 pression réduite. Alors, de l'éthyl éther a été ajouté dans le résidu et le cristal sédimenté a été recueilli avec une étape de filtration et on a obtenu 1,2 g du composé voulu. Il était formé de cristaux incolores ayant un point de fusion de 160-161°C.

15 EXEMPLE 11

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-méthane-sulfonamidophényl)-3-oxo-1-cyclohexénolate de sodium :

Dans 10 ml de méthanol, on a dissous 1,9 g de
20 2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-méthanesulfonamidophényl)-3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one, et dans la solution dans le méthanol, on a ajouté 20 ml de méthanol contenant 0,27 g de méthylate de sodium. Alors, le solvant a été retiré sous pression réduite et le résidu recristallisé avec de
25 l'acétonitrile. Ainsi, on a obtenu 1,8 g du composé voulu, qui était un cristal incolore ayant un point de décomposition de 165-170°C.

EXEMPLE 12

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-méthane-sulfonamidophényl)-3-oxo-1-cyclohexénolate de calcium
30

Dans 20 ml d'une solution aqueuse contenant 2% de soude, on a dissous 1,9 g de 2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-méthanesulfonamidophényl)-3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one, et dans la solution, on a ajouté 3cc d'une solution
35 aqueuse contenant 10% de chlorure de calcium à la température ambiante. L'eau a été retirée sous pression réduite et le résidu dissous dans l'éthanol et un chlorure de

sodium insoluble a été séparé avec une étape de filtration. L'éthanol a été retiré par distillation sous pression réduite, et on a obtenu 1,5 g d'une poudre blanche ayant un point de fusion de 250°C ou plus.

5

EXEMPLE 13

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-butylamidephényl)-3-oxo-1-cyclohexénolate de benziltriméthylammonium:

Dans 30 ml de méthanol, on a dissous 1,9 g de 2- [1-(éthoxyimino)propyl]-5-(4-butylamidephényl)-3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one, et dans la solution on a ajouté 2,2 g de méthanol contenant 40% d'hydroxyde de benziltriméthylammonium à la température ambiante. Le méthanol a été retiré par distillation sous pression réduite et on a obtenu 2,7 g de cristaux hygroscopiques incolores ayant un point de fusion de 65-66°C.

15

EXEMPLE 14

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-hydroxy-5-(4-méthoxycarbonylphényl)-2-cyclohexèn -1-one:

Dans 20 ml de méthanol, on a dissous 2,5 g de 3-hydroxy-5-(4-méthoxycarbonylphényl)-2-propionyl-2-cyclohexèn -1-one et à la solution, on a ajouté 0,7 g d'éthoxyamine. Le mélange a été maintenu pendant 15 heures à la température ambiante et on l'a versé dans de l'eau glacée. Le cristal sédimenté a été recueilli avec une étape de filtration et recristallisé avec un mélange solvant de méthanol-eau. Ainsi, on a obtenu 1,9 g du composé voulu formé de cristaux incolores ayant un point de fusion de 75-76°C.

25

EXEMPLE 15

30

2- [1-(éthoxyimino)butyl] -3-hydroxy-5- [4-(méthylthio)carbonylphényl] -2-cyclohexèn -1-one:

Dans 10 ml de tétrahydrofurane, on a dissous 2 g de 2-butyryl-3-hydroxy-5- [4-méthylthio)carbonylphényl] -2-cyclohexèn -1-one et dans la solution, on a ajouté 0,6 g d'éthoxyamine. Le mélange a été maintenu pendant 15 heures à la température ambiante et le solvant retiré par distillation sous pression réduite. Alors, le résidu a été

35

recristallisé avec un mélange solvant de benzène-ligroïne et on a obtenu 1,8 g de cristaux incolores ayant un point de fusion de 75-77°C.

EXEMPLE 16

5 3-hydroxy-5- [4-(méthylthio)carbonylphényl] -2-
[1-(propargyloxyimino)butyl] -2-cyclohexèn -1-one:

Dans 20 ml de tétrahydrofurane , on a dissous 2 g
de 2-butyryl-3-hydroxy-5- [4-(méthylthio)carbonylphényl] -2-
cyclohexèn -1-one et dans la solution, on a ajouté 0,7 g
10 de propargyloxyamine. Le mélange a été maintenu pendant
15 heures à la température ambiante et le solvant retiré
par distillation sous pression réduite. Alors, le résidu
a été recristallisé avec un mélange solvant de benzène-
ligroïne et on a obtenu 1,6 g de cristaux incolores ayant
15 un point de fusion de 95-96°C.

EXEMPLE 17

2- [1-(allyloxyimino)butyl] -5- [4-(éthylthio)-
carbonylphényl] -3-hydroxy-2-cyclohexèn -1-one :

Dans 20 ml de tétrahydrofurane, on a dissous 2g
20 de 2-butyryl-5- [4-(éthylthio)carbonylphényl] -3-hydroxy-2-
cyclohexèn -1-one et dans la solution, on a ajouté 0,8 g
d'allyloxyamine. Le mélange a été maintenu pendant 15 heures
à la température ambiante et le solvant retiré par distilla-
tion sous pression réduite. Alors, le résidu a été recr-
25 tallisé avec un mélange de benzène-ligroïne et on a obtenu
0,8 g de cristaux incolores ayant un point de fusion de
72-75°C.

EXEMPLE 18

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -5-(4-méthoxycarbonyl-
30 phényl)-3-oxo-1-cyclohexérplate de sodium :

Dans 10,8 g de méthanol contenant 2,5% de
méthoxyde de sodium, on a dissous 1,7 g de 2- [1-(éthoxy-
imino)propyl] -3-hydroxy-5-(4-méthoxycarbonylphényl)-2-
35 cyclohexèn -1-one et le solvant a été retiré sous pression
réduite. Ainsi, on a obtenu 1,8 g de cristaux incolores.

EXEMPLE 19

2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-hydroxy-5-(4-méthylthiophényl)-2-cyclohexèn -1-one :

Dans 20 ml d'éthanol, on a dissous 2,9 g de

- 5 3-hydroxy-5-(4-méthylthiophényl)-2-propionyl-2-cyclohexèn -1-one et dans la solution, on a ajouté 0,8 g d'éthoxyamine. Le mélange a été maintenu pendant 15 heures à la température ambiante puis versé dans de l'eau glacée. Le cristal sédimenté a été recueilli par une étape de filtration et
- 10 recristallisé dans le méthanol. Ainsi, on a obtenu 3,1 g de cristaux incolores ayant un point de fusion de 83-84°C.

EXEMPLE 20

2- [1-(allyloxyimino)butyl] -3-hydroxy-5-(4-méthylthiophényl)-2-cyclohexèn -1-one :

- 15 On a dissous, dans 20 ml d'éthanol, 1,5 g de 2-butyryl-3-hydroxy-5-(4-méthylthiophényl)-2-cyclohexèn -1-one et on ajouté, dans la solution, 0,5 g d'allyloxyamine. On a maintenu le mélange pendant 15 heures à la température ambiante puis on l'a versé dans de l'eau glacée. Le cristal
- 20 sédimenté a été recueilli avec une étape de filtration et recristallisé avec du méthanol. Ainsi, on a obtenu 1,4 g de cristaux incolores ayant un point de fusion de 72-74°C.

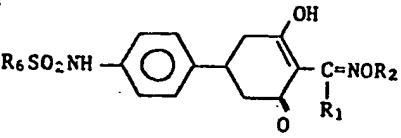
EXEMPLE 21

2- [1-(éthoxyimino)butyl] -3-hydroxy-5-(4-méthylsulfinylphényl)-2-cyclohexèn -1-one :

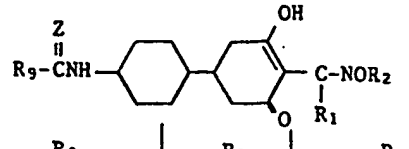
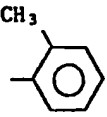
- 25 Dans 20 ml d'éthanol, on a dissous 1,6 g de 2-butyryl-3-hydroxy-5-(4-méthylsulfinylphényl)-2-cyclohexèn -1-one et, dans la solution, on a ajouté 0,5 g d'éthoxyamine. On a maintenu le mélange pendant 15 heures à la température
- 30 ambiante et on l'a versé dans de l'eau glacée. Le cristal sédimenté a été recueilli avec une étape de filtration et recristallisé avec du méthanol. Ainsi, on a obtenu 1,3 g de cristaux incolores ayant un point de fusion de 72-74°C.




- En plus des composés ci-dessus mentionnés,
- 35 certains composés typiques sont indiqués au tableau 1.

Tableau 1

Composé No.	1-1 			Constante physique [point de fusion] °C
	R ₆	R ₁	R ₂	
1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[115-116]
2	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[119-120]
3	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[111-112]
4	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[118-119]
5	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[142-143]
6	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[134-135]
7	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	[150-151]
8	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[117-119]
9	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[100-101]
10	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[138-140]
11	-CH ₂ Cl	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[102-104]
12	-CH ₂ Cl	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[134-135]
13	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[98-100]
14	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[90- 92]
15	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[124-126]
16	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CHCl	[125-127]



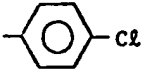
Composé No.	<div>1-2</div> <div> </div>					Constante physique (Point de fusion) °C
	Y	R ₇	R ₈	R ₁	R ₂	
17	O	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[115-116]
18	S	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[116-118] dec.
19	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[77- 79]
20	O	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[139-141]
21	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[132-134]
22	O	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[131-133]
23	O	-CH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[128-131]
24	S	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[113-114] dec.
25	S	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[112-114] dec.
26	O	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[142-144]
27	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[92- 93]
28	O	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[144-146]
29	S	-H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[108-110]
30	O	-H	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[143-144]
31	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[63- 64]
32	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[80- 82]
33	S	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[140-150] dec.
34	O	-H	-t-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[133-134]

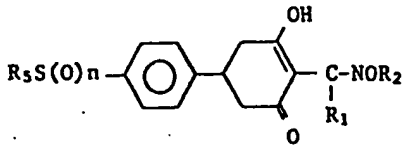
Composé No.	1-3				Constante physique (point de fusion) °C
	Z	R ₉	R ₁	R ₂	
					
35	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[135-136]
36	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[147-149]
37	O	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[144-145]
38	O	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[159-160]
39	O		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[139-140]
40	O	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[114-116]
41	S	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[129-132]
42	O	-CH=CH-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[153-154]
43	O	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[111-113.5]
44	O	-1-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[131-132]
45	O	-t-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[124-125]
46	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[127-129]
47	O	-H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[79-81]
48	O	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[177-178]
49	O	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[130-131]
50	O	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[112-114]
51	O	-H	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[116-117]
52	O	-H	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²² 1.5988
53	O	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[104-105]
54	O	-O(CH ₂) ₇ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[87- 90]
55	O	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[187-188] dec.

56	0	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[159-161]
57	0	CH ₃ 	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[103-105]
58	0	CH ₃ 	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[152-153]
59	0	CH ₃ 	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[130-131]
60	0	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[160-161]
61	0	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[132-133]
62	0	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[113-114]
63	0	-OCH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[149-150]
64	0	-OCH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[119-121]
65	0	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[142-143]
66	0	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[122-123]

Composé No.	1-4				Constante physique (point de fusion) °C
		R ₃	R ₁	R ₂	M
67	-SO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[165-170] dec.
68	-SO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/2 Ca	[250] plus
69	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[183] dec.
70	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/2 Sn	[144-146] dec.
71	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		[65- 66]
72	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	[200] up
73	-SO ₂ CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	Na	[142-145]
74	-SO ₂ CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	hygroscopi- que
75	-SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[85- 88]
76	-CON(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[180-182] dec.
77	-CONHCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[183-185] dec.
78	-CONHCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/3 Fe	[147-149] dec.
79	-CONHCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/2 Ba	[188-189] dec.
80	-COCH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	[163-167]
81	-CHO	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[165-170] dec.
82		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[177] dec.
83	-COOCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[62- 65]
84	-COOC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	Na	[170] dec.
85	-COCF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[186-188] dec.
86	-COCF ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	[181] dec.

Composé No.	1-5				Constante physique (point de fusion) °C
		R ₄	X	R ₁	R ₂
87	H	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[178-179]
88	-CH ₃	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[75- 76]
89	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[98-100]
90	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-CH ₃	[110-111]
91	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[87- 89]
92	-CH ₃	S	-C ₃ H ₇ ⁿ	-C ₂ H ₅	[75- 77]
93	-CH ₃	S	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ C≡CH	[95- 96]
94	-CH ₃	S	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ CH=CH ₂	[81- 82]
95	-CH ₃	O	-C ₃ H ₇ ⁿ	-C ₂ H ₅	[47- 49]
96	-CH ₃	O	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ CH=CH ₂	[54- 56]
97	-CH ₃	O	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ C≡CH	[81- 83]
98	-C ₂ H ₅	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[77- 78]
99	-C ₂ H ₅	O	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[53- 54]
100	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	CH ₃	[113-115]
101	C ₂ H ₅	O	C ₃ H ₇ ⁿ	C ₂ H ₅	[46- 48]
102	C ₂ H ₅	O	C ₃ H ₇ ⁿ	CH ₂ CH=CH ₂	[54- 56]
103	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[88- 90]
104	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	[58- 60]
105	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	CH ₃	[109-110]
106	C ₂ H ₅	S	C ₃ H ₇ ⁿ	C ₂ H ₅	[60- 61]
107	C ₂ H ₅	S	C ₃ H ₇ ⁿ	CH ₂ CH=CH ₂	[72- 75]
108	CH(CH ₃) ₂	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[65- 67]
109	-CH(CH ₃) ₂	S	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[69- 71]

110	$-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{n}}$	S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[78- 80]
111	$-\text{C}_4\text{H}_9^{\text{n}}$	O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[61- 62]
112	$-\text{C}_4\text{H}_9^{\text{n}}$	S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[61- 62]
113	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[45- 46]
114		O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[112-114]
115		S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[127-128]
116		S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[132-134]
117	H	O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Se1 2Na [230-233] dec.
118	$-\text{CH}_3$	O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Se1 Na [200]plus

Composé No.	<div>1-6</div> <div> $R_5S(O)_n$  </div>				Constante physique (point de fusion) °C
	R_5	n	R_1	R_2	
119	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[83-84]
120	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n_D^{20} 1.6026
121	-CH ₃	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[107-109]
122	-CH ₃	1	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n_D^{23} 1.5900
123	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	[82-85]
124	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	[72-74]
125	-CH ₃	1	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	[72-74]
126	-CH ₃	1	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n_D^{22} 1.5862
127	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ (Na salt)	
128	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl	n_D^{24} 1.5998
129	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl	n_D^{24} 1.5972
130	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl (forme trans)	[57-59]
131	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	[80-81]
132	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	CH ₃	[60-61]
133	-C ₂ H ₅	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[77-78]
134	-C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[89-90]
135	-C ₃ H ₇	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[63-64]

Comme on l'a précédemment mentionné, les composés possèdent une activité herbicide supérieure. Les composés peuvent être appliqués directement au sol en tant que traitement préémergence ou bien au feuillage des plantes en tant que traitement post-émergence, ou bien on peut les mélanger de façon intime avec le sol. Le traitement préféré est un traitement de post-émergence et les composés peuvent être appliqués au sol ou au feuillage des plantes en quantités de 5 g ou plus pour 10 ares.

Une composition herbicide ayant un composé selon l'invention comme ingrédient actif peut être formulée en mélangeant des véhicules appropriés sous une forme généralement utilisée dans les produits chimiques pour l'agriculture, comme une poudre mouillable, une poudre soluble dans l'eau, un concentré émulsifiable et un produit pouvant s'écouler. Comme véhicules solides, on peut utiliser du talc, du charbon blanc, de la bentonite, de l'argile, de la diatomite ou analogues. Comme véhicules liquides, on peut utiliser de l'eau, de l'alcool, du benzène, du xylène, du kérosène, de l'huile minérale du cyclohexane, de la cyclohexanone, du diméthylformamide ou analogues. Un agent tensio-actif peut, si nécessaire, être ajouté afin de donner une formule stable et homogène.

Les composés peuvent également être appliqués en mélange avec d'autres produits chimiques, qui sont utilisés dans le domaine de l'agronomie et de l'horticulture, et qui sont compatibles avec de tels composés. Ces produits chimiques peuvent être, sans restriction, les classes des produits chimiques couramment connus en tant que fongicides, insecticides, acaricides, herbicides et régulateurs de la croissance des plantes. En particulier, par mélange avec les autres herbicides, la quantité chimique d'utilisation et sa puissance peuvent être diminuées et par ailleurs, on peut s'attendre à un effet supérieur de fonction synergique avec les deux produits chimiques.

Pour un mélange du composé avec des herbicides connus, on recommande l'utilisation de dérivés de triazine

comme la simazine, l'atrazine et la terbutryne, des dérivés d'urée comme ipuron et tribunyl, des composés hétéro-cycliques comme la bentazone, des dérivés d'acide phénoxy-alcane carboxylique comme 2,4-D et MCPP, des dérivés de
 5 benzonitrile comme ioxynil et des dérivés de sulfonamide comme chlorosulfuron.

La concentration de l'ingrédient actif dans une composition herbicide peut varier selon le type de formule et la concentration est, par exemple, comprise entre 5 et
 10 80% en poids, de préférence entre 30 et 60% en poids, dans une poudre mouillable; entre 70 et 95% en poids, de préférence entre 80 et 90% en poids, dans une poudre soluble dans l'eau; entre 5 et 70% en poids, de préférence entre 20 et 40% en poids dans un concentré émulsifiable;
 15 entre 10-70% en poids et de préférence 20-50% en poids dans un produit pouvant couler.

Une poudre mouillable, une poudre soluble dans l'eau ou un concentré émulsifiable ainsi produits peuvent être dilués avec de l'eau à une concentration spécifiée
 20 et utilisés comme une suspension liquide ou une émulsion liquide pour le traitement du sol ou du feuillage des plantes. Par ailleurs, un produit pouvant s'écouler peut être directement utilisé pour le traitement du sol ou du feuillage, autrement on peut le diluer avec de l'eau à
 25 une concentration spécifiée et l'utiliser comme une suspension liquide pour le traitement du sol ou du feuillage.

Des exemples non limitatifs de compositions herbicides sont donnés par les essais qui suivent :

30 EXEMPLE 22

Poudre mouillable

	Parties en poids
Composé n° 1	50
Charbon blanc	12
35 Diatomite	30
Alkylsulfate de sodium	8

On les mélange de façon homogène et on réduit en particules fines pour obtenir une poudre mouillable contenant 50% de l'ingrédient actif. En utilisation, on la dilue à une concentration souhaitée avec de l'eau, et
 5 on la pulvérise sous forme d'une suspension.

EXEMPLE 23

Poudre soluble dans l'eau

		Parties en poids
	Composé N° 118	90
10	Dialkylsulfosuccinate	10

On les mélange de façon homogène et on réduit en fines particules pour produire une poudre soluble dans l'eau contenant 90% de l'ingrédient actif.

15 EXEMPLE 24

Concentré émulsifiable

		Parties en poids
	Composé N° 120	20
	Xylène	40
20	Diméthylformamide	30
	Polyoxyéthylène phényl éther	10

On les mélange et on les dissout pour obtenir un concentré émulsifiable contenant 20% de l'ingrédient actif. En utilisation, on le dilue à une concentration
 25 souhaitée avec de l'eau, et on pulvérise sous forme d'une émulsion.

EXEMPLE 25

Composé pouvant couler

		Parties en poids
30	Composé N° 82	30
	Sun spray-7N (produit (Commercialisé par Sun Oil Co., Ltd)	60
	Polyoxyéthylène alkyléther	5
	Alcoylate de sorbitan	5

35 On les mélange de façon homogène pour obtenir un produit pouvant couler contenant 30% de l'ingrédient actif.

Les effets herbicides des composés sont illustrés par les essais qui suivent :

Essai 1

Des graines de folle avoine et de maïs ont été plantées dans chaque pot ayant une aire superficielle de 100 cm² et maintenues dans une serre. Quand les plantes ont atteint 2-2,5 feuilles et 2-3 étages de feuilles respectivement, des suspensions aqueuses, préparées en diluant un concentré émulsifiable avec de l'eau à une concentration spécifiée contenant 400 ppm et 200 ppm de l'ingrédient actif, ont été pulvérisées sur le feuillage des plantes d'essai à raison de 100 l/10 ares et les pots ont été maintenus dans une serre. Vingt-huit jours après pulvérisation, on a observé le degré de dégâts de chaque plante et on a évalué sur l'échelle des valeurs de 0 à 10, ayant les significations qui suivent :

		Degré de dégâts
	0 :	0 %
	2 :	20-29 %
20	4 :	40-49 %
	6 :	60-69 %
	8 :	80-89 %
	10 :	100 %

1, 3, 5, 7 et 9 indiquent le degré intermédiaire entre 0 et 2, 2 et 4, 4 et 6, 6 et 8 et 8 et 10 respectivement.

Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Composé N°	Taux d'application (g/10ares)	Degré de dégâts	
		folle avoine	maïs
1	40	10	2
	20	10	1
2	40	10	2
	20	10	1
3	40	10	3
	20	10	1
4	40	10	3
	20	10	1
5	40	10	2
	20	10	0
6	40	10	3
	20	10	1
7	40	9	4
	20	8	1
8	40	10	4
	20	10	2
9	40	10	4
	20	10	1
10	40	10	4
	20	8	0
11	40	10	4
	20	8	0
12	40	10	3
	20	7	1
13	40	10	4
	20	9	2
14	40	10	4
	20	8	2

15	40	10	3
	20	9	1
17	40	10	1
	20	5	0
18	40	9	0
	20	6	0
19	40	10	2
	20	9	0
20	40	9	1
	20	7	0
21	40	10	3
	20	7	1
22	40	10	3
	20	6	0
23	40	10	1
	20	9	0
24	40	9	1
	20	8	1
25	40	8	2
	20	7	0
26	40	10	4
	20	10	1
27	40	10	3
	20	8	0
28	40	10	2
	20	9	1
30	40	10	0
	20	7	0
31	40	9	4
	20	7	3
32	40	10	3
	20	7	2

34	40	10	2
	20	6	0
35	40	9	1
	20	4	0
36	40	10	2
	20	6	0
37	40	9	1
	20	4	0
38	40	10	5
	20	8	2
39	40	10	4
	20	8	1
40	40	8	2
	20	7	0
41	40	9	3
	20	7	1
42	40	9	1
	20	7	0
43	40	9	3
	20	7	1
44	40	10	2
	20	9	0
45	40	10	3
	20	9	0
46	40	10	4
	20	10	3
47	40	10	3
	20	7	1
49	40	9	5
	20	8	2
50	40	10	4
	20	9	1

51	40	10	3
	20	7	0
52	40	9	1
	20	7	0
60	40	10	2
	20	8	1
62	40	9	4
	20	9	3
63	40	10	3
	20	9	2
64	40	10	2
	20	8	1
65	40	9	3
	20	9	0
67	40	10	2
	20	10	1
68	40	10	2
	20	10	1
69	40	9	1
	20	7	0
70	40	9	0
	20	6	0
71	40	9	1
	20	6	0
72	40	8	1
	20	6	0
73	40	10	3
	20	10	2
74	40	10	4
	20	10	1
75	40	10	4
	20	10	2

76	40	10	3
	20	10	2
77	40	10	2
	20	8	1
78	40	10	3
	20	9	1
79	40	9	1
	20	7	0
80	40	10	4
	20	9	1
81	40	9	3
	20	7	0
82	40	10	4
	20	8	2
83	40	10	3
	20	8	0
84	40	10	2
	20	8	0
Composé de comparaison A	40	9	10
	20	7	7
Composé de comparaison B	40	10	10
	20	8	7

Composé de comparaison A : 2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-
hydroxy-5-phényl-2-cyclohexèn -
1-one

B : 2- [1-(éthoxyimino)propyl]-3-
hydroxy-5-(4-méthoxyphényl)-2-
cyclohexèn -1-one

Essai N° 2

Des graines de folle avoine et de blé ont été plantées dans chaque pot ayant une aire superficielle de 100 cm² et maintenues dans une serre. Quand les plantes ont atteint l'étage de 2-3 feuilles respectivement, des suspensions aqueuses préparées en diluant un concentré émulsifiable, avec de l'eau, à une concentration spécifiée contenant 400 ppm et 200 ppm de l'ingrédient actif, ont été pulvérisées sur le feuillage des plantes d'essai à raison de 10 1/10 ares; et les pots ont été maintenus dans une serre. Vingt-huit jours après pulvérisation, on a observé le degré de dégâts de chaque plante et on a évalué avec la même échelle qu'à l'essai 1.

Les résultats sont indiqués au tableau 3.

Tableau 3

	Composé N°	Taux d'application (g/10 ares)	Degré de dégâts	
			folle avoine	blé
20	87	40	10	0
		20	5	0
25	88	40	10	0
		20	8	0
	89	40	10	1
		20	10	0
30	91	40	9	0
		20	6	0
	92	40	10	0
		20	10	0
	93	40	9	0
		20	5	0
35	94	40	10	2
		20	10	0

95	40	10	0
	20	8	0
96	40	10	0
	20	10	0
97	40	9	0
	20	3	0
98	40	10	0
	20	7	0
99	40	10	1
	20	5	0
101	40	10	0
	20	10	0
102	40	10	1
	20	10	0
103	40	10	0
	20	7	0
104	40	10	2
	20	10	0
106	40	10	0
	20	10	0
107	40	10	1
	20	10	0
108	40	10	0
	20	10	0
109	40	9	0
	20	6	0
110	40	10	0
	20	7	0
111	40	9	0
	20	7	0
112	40	5	0
	20	4	0

5	114	40	8	0
		20	6	0
	117	40	10	0
		20	4	0
	118	40	10	0
		20	8	0
10	Composé de comparaison C	40	10	4
		20	6	0
	Composé de comparaison A	40	9	5
		20	4	3

15 Composé de comparaison C: 2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-
hydroxy-5-(4-méthylphényl)-2-
cyclohexèn -1-one
A: Comme à l'essai 1 .

Essai N° 3

20 Des graines de folle avoine et de blé ont été
plantées dans chaque pot ayant une aire superficielle de
100 cm² et on a maintenu dans une serre. Quand les plantes
ont atteint le stade de 3-4 feuilles respectivement, des
suspensions aqueuses, préparées en diluant un concentré
émulsifiable avec de l'eau à une concentration spécifiée
25 contenant 400 ppm et 200 ppm de l'ingrédient actif, ont
été pulvérisées sur le feuillage des plantes d'essai à
raison de 100 l/10 ares, et les pots ont été maintenus
dans une serre. Vingt-huit jours après pulvérisation, le
degré de dégâts de chaque plante a été observé et évalué
30 à la même échelle qu'à l'essai 1.

Les résultats sont indiqués au tableau 4.

2518990

37
Tableau 4

Composé No.	Taux d'application (g/10 ares)	Degré de dégâts	
		folle avoine	blé
119	40	10	5
	20	10	2
120	40	10	4
	20	10	2
121	40	10	3
	20	10	1
122	40	10	4
	20	10	1
123	40	10	3
	20	10	2
124	40	10	6
	20	10	4
125	40	10	3
	20	10	1
126	40	10	5
	20	10	4
127	40	10	5
	20	10	2
131	40	10	3
	20	10	1
132	40	10	3
	20	10	2
133	40	10	4
	20	10	3
134	40	10	5
	20	10	2
135	40	10	3
	20	10	1

5	Composé de	40	10	9
	comparaison D	20	8	5
	Composé de	40	9	3
	comparaison B	20	6	1
	Composé de	40	9	2
	comparaison C	20	5	0

- 10 Composé de comparaison D: 2- [1-(éthoxyimino)propyl] -3-hydroxy-5-(4-méthanesulfonyl-phényl)-2-cyclohexène -1-one
 B: Comme à l'essai 1
 C: Comme à l'essai 2 .

Essai N° 4

- 15 Des graines de folle avoine, de panic sanguin, de blé et d'orge ont été plantées dans chaque pot ayant une aire superficielle de 100 cm² et maintenues dans une serre. Quand la folle avoine et le panic sanguin ont poussé jusqu'au stade de tallage (20-30 cm de longueur de pousse)
- 20 et que le blé et l'orge ont poussé au stade de 30-35 cm de longueur de pousse respectivement, des suspensions aqueuses, préparées en diluant une poudre mouillable avec de l'eau à une concentration spécifiée contenant 750 ppm, 500 ppm, 250 ppm et 125 ppm de l'ingrédient actif ont été
- 25 pulvérisées sur le feuillage des plantes d'essai à raison de 100 l/10 ares, et les pots ont été maintenus dans une serre. Vingt-huit jours après pulvérisation, le degré de dégâts sur chaque plante a été observé et évalué à la même échelle qu'au tableau 1.
- 30 Les résultats sont indiqués au tableau 5.

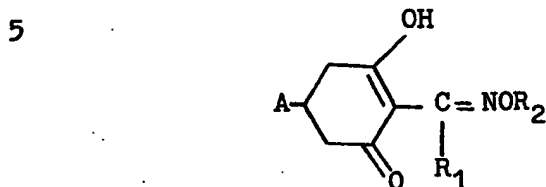
Tableau 5

Composé N°	Taux d'ap- plication (g/10 ares)	Degré de dégâts			
		folle avoine	panic sanguin	blé	Orge
119	75	10	10	5	5
	50	10	10	2	3
	25	10	10	1	1
	12,5	9	7	0	0
121	75	10	10	4	5
	50	10	10	3	2
	25	10	10	1	2
	12,5	6	4	0	0
123	75	10	10	5	4
	50	10	10	3	2
	25	10	10	2	1
	12,5	6	5	0	0
Composé de compa- raison C	75	10	8	3	4
	50	9	6	3	3
	25	5	4	1	1
	12,5	4	1	0	0

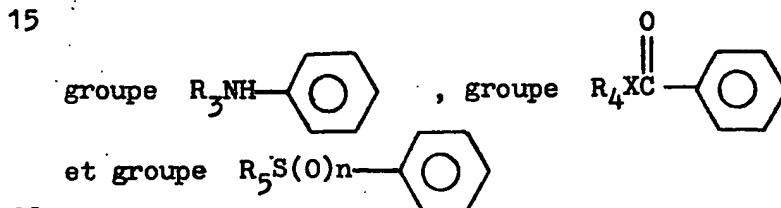
Composé de comparaison C : Le même qu'à l'essai 2.

RE V E N D I C A T I O N S

1.- Composé caractérisé en ce qu'il a pour formule générale



10 où R_1 est un alcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone;
 R_2 est un alcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,
 allyle, propargyle ou haloalkényle; et
 A est choisi dans le groupe consistant en

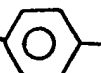


20 où R_3 est un groupe $-\text{SO}_2\text{R}_6$, un groupe
 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array} \begin{array}{l} \text{R}_7 \\ \text{R}_8 \end{array}$ ou un groupe $\begin{array}{c} \text{Z} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_9 \end{array}$; R_4 est de

25 l'hydrogène, un alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 du phényle ou un halophényle; R_5 est un alcoyle ayant de
 1 à 3 atomes de carbone; X est de l'oxygène ou du soufre;
 et n est 0 ou 1; où R_6 est un alcoyle ayant de 1 à
 6 atomes de carbone, un haloalcoyle ayant de 1 à 6 atomes
 30 de carbone ou du propényle; R_7 est de l'hydrogène ou un
 alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_8 est de
 l'hydrogène, un alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 du propényle ou méthoxy; R_9 est de l'hydrogène, un
 alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un haloalcoyle
 35 ayant de 1 à 3 atomes de carbone, un alcoxy ayant de 1 à

6 atomes de carbone, du propényle ou du phényle substitué avec du méthyle; et Y et Z sont de l'oxygène ou du soufre; et
un sel de métal ou un sel d'ammonium quaternaire d'un
5 composé défini ci-dessus.

2.- Composé selon la revendication 1, caractérisé

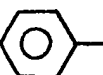
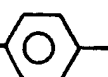
en ce que A est un groupe $R_3\text{NH}-$ 

10 où R_3 est un groupe $-\text{SO}_2\text{R}_6$, un groupe
 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array} \begin{array}{l} \text{R}_7 \\ \text{R}_8 \end{array}$ ou un groupe $\begin{array}{c} \text{Z} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_9 \end{array}$.

3.- Composé selon la revendication 2, caractérisé

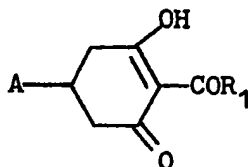
15 en ce que R_3 est un groupe $-\text{SO}_2\text{R}_6$, un groupe
 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \parallel \\ -\text{CN} \end{array} \begin{array}{l} \text{R}_7 \\ \text{R}_8 \end{array}$ ou un groupe $\begin{array}{c} \text{Z} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_9 \end{array}$.

4.- Composé selon la revendication 1, caractérisé

20 en ce que A est un groupe $R_4\text{XC}(=\text{O})-$ 
 ou un groupe $R_5\text{S}(\text{O})_n-$ .

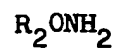
25 5.- Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle contient un véhicule inerte et une quantité efficace d'un composé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

30 6.- Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé de formule



35

avec un composé de formule



5 où R_1 et R_2 sont tels que définis à la revendication 1.